

IX.

Neue Darstellungsweise des Aethyl- und Methylamins.

Von

E. Juncadella.

(*Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 7.) p. 342.*)

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf die zusammengesetzten Aether treten zwei wesentlich verschiedene Umwandlungen ein: entweder reproducirt der Aether den entsprechenden Alkohol und das Ammoniak bildet mit den Elementen der Säure vereinigt das correspondirende Amid, oder der Aether reproducirt die Säure selbst und das übrigbleibende Ammoniak bildet, vereinigt mit den Elementen des Alkohols, ein alkoholisches Amid mit alkalischen Eigenschaften. Der erste Fall tritt im Allgemeinen bei den Aethern mit organischen Sauerstoffsäuren ein, der zweite mit den Aethern, welche durch die sogenannten Wasserstoffsäuren gebildet sind.

Es ist bis jetzt noch nicht bestimmt, wie sich das Ammoniak gegen die durch mineralische Sauerstoffsäuren gebildeten Aether verhält, ob dabei bis jetzt unbekannte, diesen Säuren entsprechende Amide entstehen, oder ob sich wie bei den Wasserstoffsäure-Aethern, Alkoholamide bilden.

Die einzigen in dieser Hinsicht untersuchten Aetherverbindungen sind die mit Schwefelsäure und diese gaben alkoholische Alkalien.

Ich habe daher die Wirkung des Ammoniaks auf die salpetersauren Aether von Alkohol und von Holzgeist untersucht.

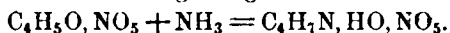
1) Salpetersäureäther. Derselbe wurde in seinem 4fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, die Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt.

Erst nach 15—16 Stunden war der Salpetersäureäther

zersetzt, es war sehr viel Aethylamin entstandep. Seine salzsaure Verbindung gab nach der gehörigen Reinigung bei der Analyse des Platinsalzes:

		Berechnet. (C ₄ H ₇ N, HCl, PtCl ₂ .)
Kohlenstoff	9,6	9,6
Wasserstoff	3,2	3,2
Platin	39,3	39,4

Die Bildung des Aethylamins unter diesen Umständen kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:



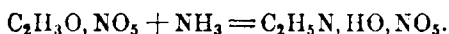
Wässriges Ammoniak bei 100°, alkalisches Ammoniak oder trocknes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, wirken gleichfalls auf Salpeteräther unter Bildung von Aethylamin, es entsteht aber dabei nur eine geringe Menge desselben.

2) Dieselben Versuche mit dem salpetersauren Methyläther zeigten, dass dieser viel leichter durch Ammoniak zersetzt wird als der salpetersaure Aethyläther.

Das Platinsalz gab bei der Analyse:

		Berechnet nach der Formel C ₂ H ₅ N, HCl, PtCl ₂ .
Kohlenstoff	5,1	5,1
Wasserstoff	2,8	2,5
Platin	41,5	41,5

Das Methylamin entsteht hierbei nach folgender Gleichung:



3) Aethylamin und Methylamin entstehen unter diesen Umständen so reichlich, dass man sich, wie ich glaube, der Reaction zur Darstellung dieser Alkalien bedienen könnte, denn die bisherigen Methoden sind entweder viel schwieriger und länger, oder sie liefern nur wenig Alkali.

Jenachdem man Methyl- oder Aethylamin darstellen will, mischt man salpetersauren Methyl- oder Aethyläther mit seinem 3—4fachen Gewicht gewöhnlichen Alkohols, der mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist, und bringt das Gemenge in eine dicke Glasröhre, die man bis zur Hälfte anfüllt, schmilzt die Röhre zu und erhitzt sie während 2 Tagen im Wasserbad. Darauf wird die Röhre ge-

öffnet, der Inhalt mit überschüssigem Kali destillirt und der Dampf in verdünnter Salzsäure aufgefangen, zur Trockne verdampft, und mit gewöhnlichem Alkohol wieder aufgenommen, nach dem Filtriren, abermals zur Trockne verdampft und das Gemenge, welches hauptsächlich salzsaurer Methyl- und Amylamin enthält, mit seinem dreifachen Volumen absoluten Alkohols behandelt, in welchem das Chlorammonium sehr wenig löslich ist. Verdampft man dann diese alkoholische Lösung, so erhält man die entsprechende salzsaure Verbindung eines der beiden Alkalien in sehr reinem Zustande.

X.

Ueber die Darstellung der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Das Schwefelcyanäthyl erhält man bekanntlich durch Einleiten eines Stromes von Chloräthyl in eine warme, alkoholische Lösung von Schwefelcyankalium; die Zersetzung geschieht dabei nicht lebhaft und erfordert die Einwirkung der Sonnenstrahlen. Schlagdenhauffen hat mit gutem Erfolge bei dieser Reaction das Chloräthyl durch Jodäthyl ersetzt (*Compt. rend.* 1859. t. XLVIII. (No. 7) p. 331.)

Die Zersetzung tritt bei Anwendung von Jodäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Siedepunkt des Jodäthyls ein, sondern man muss das Gemisch der alkoholischen Cyankaliumlösung mit dem Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzen; nach Verlauf einer Viertelstunde scheiden sich dann an den Röhrenwandungen kubische Krystalle ab. So wurden z. B. bei einem Versuche 2,91 Grm. Schwefelcyankalium und 4,62 Grm. Jodäthyl während 2 Stunden auf 100° erhitzt, die Röhre nach dem Erkalten am obern Ende geöffnet und in einem Chlorcalciumbad der Inhalt daraus abdestillirt;